

009078131    \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-205551/199225

XRAM Acc No: C92-093729

XRPX Acc No: N92-155423

Photosensitive resin compsn. useful for radiation-sensitive resist -  
contains cpd. generating acid or base on irradiation and aryl cyclobutane  
dicarboxylic acid ester based cpd. for high sensitivity

Patent Assignee: MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4136856	A	19920511	JP 90262563	A	19900927	199225 B
JP 2723350	B2	19980309	JP 90262563	A	19900927	199815

Priority Applications (No Type Date): JP 90262563 A 19900927

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 4136856	A		10	G03F-007/004	
------------	---	--	----	--------------	--

JP 2723350	B2		9	G03F-007/004	Previous Publ. patent JP 4136856
------------	----	--	---	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 4136856 A

Compsn. contains (a) a cpd. which generates an acid or a base on irradiation, and (b) a cpd. consisting of units of formula (I). In (I), R1-R6 = H, alkyl, haloalkyl, alkoxy, alkenyl, alkynyl or opt. substd. phenyl or R2 and R3, R5 and R6 may combine to form each cyclic structure; and Ar = aromatic ring.

Cpd. (a) is, e.g., triphenylsulphonium tetrafluoroborate, triphenylsulphonium hexafluoroantimonate, 4-thiophenoxydiphenyl sulphonium tetrafluoroborate or tris(4-methylphenyl) sulphonium tetrafluoroborate. The ratio of cpd. (a) to (b) is 30:70 - 1:99, pref. 20:90 - 2:98 by wt.. The compsn. opt. contains an alkali soluble polymer cpd., e.g., poly(meth)acrylic acid, polyhydroxystyrene or polymethyl methacrylate, adhesion-improving agents, etc.. The solvent for the resist compsn., is, e.g., methylcellosolve, cyclopentanone or chlorobenzene.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is useful for a radiation-sensitive resist. The compsn. has high sensitivity to exposure to radiation and high resolution.

Title Terms: PHOTSENSITISER; RESIN; COMPOSITION; USEFUL; RADIATE;  
SENSITIVE; RESIST; CONTAIN; COMPOUND; GENERATE; ACID; BASE; IRRADIATE;  
ARYL; CYCLOBUTANE; DI; CARBOXYLIC; ACID; ESTER; BASED; COMPOUND; HIGH;  
SENSITIVE

Derwent Class: A14; A89; G06; L03; P84; U11

International Patent Class (Main): G03F-007/004

International Patent Class (Additional): G03F-007/038; G03F-007/039;

H01L-021/027

File Segment: CPI; EPI; EngPI

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-136856

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 F 7/004

識別記号

5 1 5  
5 0 3

庁内整理番号

7124-2H

7124-2H

7352-4M

④ 公開 平成4年(1992)5月11日

H 01 L 21/30

3 0 1 R※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

④ 発明の名称 感光性樹脂組成物

② 特 願 平2-262563

② 出 願 平2(1990)9月27日

⑦ 発 明 者 熊 田 輝 彦 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 発 明 者 田 中 祥 子 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 発 明 者 堀 辺 英 夫 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 発 明 者 久 保 田 繁 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑦ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑦ 代 理 人 弁理士 大 岩 増 雄 外2名

最終頁に続く

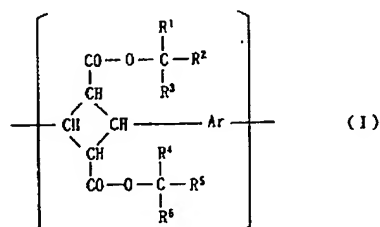
明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 放射線に感光して酸または塩基を発生する化合物および一般式(1)：



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基または置

換フェニル基を示し、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$  と  $\text{R}^6$  がそれぞれ環構造をなしていてもよい、Arは芳香環を有する基を示す)で表わされる単位からなる化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、たとえば超LSIなどの半導体デバイスの微細パターンを形成するために使用される放射線感応性レジストに用いる感光性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術・発明が解決しようとする課題〕

従来から半導体デバイスの高集積化が求められており、それに対応して微細加工技術の開発が進められている。この技術を実現するためにいくつかの手法が検討されているが、なかでも光リソグラフィ技術で使用する光源を短波長化するためにエキシマレーザを露光線源に使用することや、光学干渉などの問題を無視できる電子線、X線を露光線源に使用した露光技術などが注目されてい

る。

従来、光リソグラフィー用のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンアジドとからなるレジストが知られており、このレジストは高解像度、ドライエッチング耐性、高感度などの優れた特性を有しているが、露光線源の波長が短波長化するにしたがって感光波長の不適合や、該短波長の光に対するレジスト自体の透過率が低くなるなどの問題が生ずるため、エキシマレーザ、電子線、X線を露光線源とするレジストとしては不適当である。

そこで、電子線、X線用のレジストとして、ポリメタクリレート樹脂やポリオレフィンスルホン樹脂などからなるポジ型レジストや、クロロメチル化ポリスチレンなどからなるネガ型レジストが開発されている。しかし、前者はドライエッチング耐性が低く低感度であるという欠点を有し、後者は現像液による膨潤のために解像度が低下するという欠点を有している。

さらに、高感度のレジストをうるためのものと

- 3 -

ついて記載されているが、これらの組成物では解重合による気体の発生が著しいために、生成するパターンの形状が悪化してしまう。

本発明は、前記のような従来の技術の問題点を解決し、放射線露光に対する高い感度を有し、露光された部分だけが忠実に極性溶媒に可溶化し、かつ非極性溶媒に不溶化して高解像度のパターンを形成しうるポジ型としてもネガ型としても使用しうる放射線感応レジストを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、放射線に感光して酸または塩基を発生する化合物および一般式(I)：

〔以下余白〕

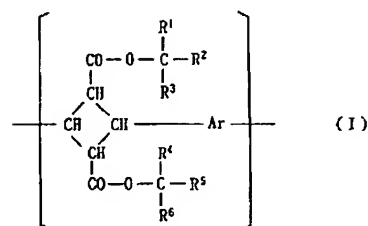
- 5 -

して、特開昭60-175046号公報には、露光前はアルカリ溶液に対して溶解抵抗性があり、放射線の露光を受けるとその部分がアルカリ可溶性となる組成物であって、アルカリ可溶性フェノール樹脂と放射線感応性オニウム塩との組成物が開示されており、特開昭63-59131号公報には、アルカリ可溶性の高分子化合物と、高エネルギー放射線の照射によってエステルが分解し、カルボン酸を生成するアルカリ不溶性有機酸エステルとの組成物が開示されている。

しかし、前記公報に開示されている組成物は、いずれも解像度、感度などの性能のある程度の向上はみられるものの、実用的なレベルにまで向上したものではない。

また、「ジャーナル オブ ザ エレクトロケミカルソサイアティ (J. Electrochem. Soc.) 136 (1)、p.241 ~ 245」には、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートが紫外線の照射を受けて酸を発生し、その酸によるポリ(クロロまたはプロモフタルアルデヒド)の解重合に

- 4 -



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基または置換フェニル基を示し、また  $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$  と  $\text{R}^6$  がそれぞれ環構造をなしていてもよい、Arは芳香環を含有する基を示す)で表わされる単位からなる化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物が、高感度で高解像度の放射線感応レジストとなることを見出し、本発明に到達した。

〔作 用〕

本発明の組成物に放射線が照射されると、放射線に感光して酸または塩基を発生する化合物から

- 6 -

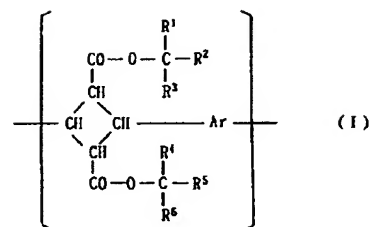
発生した酸または塩基が、アルカリ水溶液などの極性溶媒に不溶で非極性溶媒に可溶の一般式(I)で表わされる単位からなる化合物の一部を分解し、その部分を極性溶媒に可溶で非極性溶媒に不溶にする。その結果、極性溶媒を現像液に用いるとポジ型のパターンを形成することができ、非極性溶媒を現像液に用いるとネガ型のパターンを形成することができる。

また、この分解反応を起こすために必要な酸または塩基を発生する化合物は、加熱することにより大幅に感度を向上させることが可能となるばあいが多い。

〔実施例〕

本発明の感光性樹脂組成物には、一般式(I)：

〔以下空白〕



で表わされる単位からなる化合物が用いられる。

一般式(I)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；クロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などのハロゲン化アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；エチニル基などのアルキニル基；フェニル基；メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、ビニル基、アリル基、エチニル基、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メ

チルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子など置換された置換フェニル基である。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ同種でもよく、異種でもよく、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ がそれぞれ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ などの環構造をなしていてもよい。

一般式(I)中のArは芳香環を有する基であり、その具体例としては、たとえばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンゾフェノン、ナフトキノン、アントラキノン、ピリジン、ピラジン、ビリミジン、ピリダジン、トリアジン、テトラジン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フェナントリジン、フェナントレン、ベンゾシンノリン、キノキサリン、フェナジン、アザベンゾナフテン、ボリアザフェナントレン、オキサジアジン、ベンゾオキサジアジン、ジオキサジアジン、インドール、ベンゾイミダゾール、カルバゾール、キノリン、アクリジン、ピロコリン、フラン、ベンゾフラン、クロモン、クロメン、キ

サントン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾリン、オキサゾリジン、ベンゾオキサチイン、イサチン、インドレニン、ビペリドン、イソキノリン、アクリドン、トロピノン、ピロン、ピロリドン、4H-ピラン-4-オンなどから水素原子などを除いた基があげられる。これらの中では単環芳香環が望ましい。

前記芳香環を有する基は、ハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；アリル基、ビニル基などのアルケニル基；エチニル基などのアルキニル基；フェニル基；メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、ビニル基、アリル基、エチニル基、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などで置換された置換フェニル基；ニトロ基；シアノ基；ヒ

ドロキシ基；アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの置換アミノ基などで置換されていてもよい。

前記一般式(I)で表わされる単位からなる化合物は、1種の単位からなっているいてもよく、2種以上の単位からなっているいてもよい。

一般式(I)で表わされる単位の繰り返し数は、4～100、さらには10～50であるのが好ましい。該数が10未満では成膜性が低下し、100をこえると溶媒に解けにくくなる傾向がある。

前記一般式(I)で表わされる単位からなる化合物は、たとえば芳香族ジアルデヒドとマロン酸をビベラジンの存在下に脱水縮合させ、芳香族ジアクリル酸を合成し、これを常法によりエステル化することによってモノマーを合成したのち、このモノマーを高圧水銀灯の照射によって光重合させることによりうるることができる。

本発明に用いられる放射線に感光して酸または塩基を発生する化合物（以下、酸または塩基発生化合物ともいう）のうち、酸を発生する化合物の

具体例としては、たとえばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、トリフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネイト、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネイト、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホス

— 1 1 —

フェイト、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフルオロスルホネイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロスルホネイト、ジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアル

— 1 3 —

— 1 2 —

シネイト、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、ジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイト、3,3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレート、3,3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、3,3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、3,3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、3,3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイト、4,4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレート、4,4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4,4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、4,4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、4,4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイト、4,4'-tert-ブチルジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレート、4,4'-tert-ブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4,4'-

— 1 4 —

ジテル-ブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、4,4-ジテル-ブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、4,4-ジテル-ブチルジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイトなどのオニウム塩や、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)トリアジン、2-アリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリプロモメチル-フェニルスルホン、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -ヘキサクロロキシレン、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1,1-トリス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのハロゲン含有化合物や、(2-ニトロベンジルトシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベンジルトシレート、メチルスルホン酸2-ニトロベンジルエステル、酢酸2-ニトロベンジルエステル、p-ニトロベンジル-9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネイト、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(エタンスルホニルオキシ)ベ

ンゼン、1,2,3-トリス(プロパンスルホニルオキシ)ベンゼンなどのスルホン酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、塩基を発生する化合物の具体例としては、たとえばトリフェニルメタノール、その誘導体、o-ニトロベンジルカルバメートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記一般式(I)で表わされる単位からなる化合物と酸または塩基発生化合物の配合割合は、一般式(I)で表わされる単位からなる化合物/酸または塩基発生化合物が重量比で70/30~99/1、さらには80/20~98/2であるのが好ましい。前記一般式(I)で表わされる化合物が99/1をこえるとバターンニングが行ないにくくなる傾向があり、70/30未満では相溶性が低下して均一にしくくなり、形成されるバターンの不良が発生しやすくなる。

また、レジスト膜の形成をさらに容易にするために、アルカリ可溶性の高分子化合物を配合して

- 15 -

もよい。

アルカリ可溶性の高分子化合物としては、たとえば-OH、-COOH、-NH<sub>2</sub>などのようなアルカリ可溶性の官能基を有する高分子化合物を使用することができる。このような高分子化合物の具体例としては、たとえばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ- $\alpha$ -クロロアクリル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルヒドロキシスチレン、ポリスチレンカルボン酸、ポリアミノスチレン、ポリアリルアミンなどの単独重合体またはこれらとポリスチレンまたはポリメチルメタクリレートなどとの共重合体、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂などがあげられる。これらの高分子化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

アルカリ可溶性高分子化合物の配合量は、一般式(I)で表わされる化合物との合計重量に対して80%以下が好ましい。配合量が80%より多くなるとえられるレジスト膜がアルカリ可溶性となり、

- 17 -

- 16 -

バターンの形成が困難になる。

さらに本発明の組成物には、基板とレジストとの密着性を向上させるためのアミノシラザン、アミノアルコキシシラザン、アルキルアルコキシシラザンなどの密着性向上剤をはじめ、その他必要に応じて目的にあった化合物を配合してもよい。

本発明の樹脂組成物は、通常、前記の成分を溶媒に溶解させて、レジスト溶液として使用される。

前記溶媒としては、前記成分を溶解し、かつそれらと反応しないものであればとくに限定なく使用できるが、沸点が100~220℃の範囲のものが好ましい。沸点が100℃より低いものではむらができやすく、沸点が220℃より高いものでは溶媒を乾燥させにくくなる。このような溶媒の具体例としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルグリム、ジエチルグリム、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸イソアミル、クロロベンゼンなどがあげられる。

前記レジスト溶液を、たとえばシリコンウエハ

- 18 -

などの基板上にスピンコート法などの方法によって乾燥膜厚が0.2～2 $\mu$ m程度になるように塗布し、ブリベイクし、UV光、ディープUV光、軟X線、電子線などの放射線を照射したのち、80～150℃程度で30秒～20分間加熱し、ついで現像を行なうことによってパターンが形成される。

レジストの現像液としては、アルカリ性水溶液または有機溶媒を用いることができる。また、極性溶媒を用いるとポジ型のパターンを形成することができ、非極性溶媒を用いるとネガ型のパターンを形成することができる。

アルカリ性水溶液としては、たとえばアンモニア、トリエチルアミン、ジメチルアミノメタノール、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、コリンなどの水溶液があげられる。

また有機溶媒としてはジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、メタノール、イソプロパノール、これらの混合溶媒などがあげられる。

— 19 —

ったところ、0.30 $\mu$ mのラインアンドスペースのネガ型パターンが解像できた。

さらに前記レジスト膜に加速電圧20kVの電子線を1.5 $\mu$ C/cdで照射し、100℃で5分間加熱した。そののち、前記と同様にして2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液またはクロロホルム/メタノールが3/1の混合溶媒で現像したところ、エキシマレーザを照射したときと同様に良好なポジ型パターンとネガ型パターンがえられた。

#### 実施例 2～32

第1表に示す基を有する一般式(I)で表わされる単位からなる化合物(化合物2～21)を用い、第2表に示す組成のレジスト溶液を調製したほかは実施例1と同様にしてレジスト膜を作製し、エキシマレーザまたは加速電圧20kVの電子線を露光し、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドまたはクロロホルム/メタノールが3/1の混合溶媒で現像を行なって、感度と解像度を調べた。結果を第2表に示す。

— 21 —

以下に本発明の組成物を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

第1表に示す基を有する一般式(I)で表わされる単位からなるポリ(p-フェニレンジアクリル酸ジ-tert-ブチルエステル)(化合物1)2gとトリフェニルホスホニウムトリフレイト0.1gを10mlのシクロヘキサノンに溶解させて調製したレジスト溶液を、シリコン基板上に3000rpmでスピンコートし、80℃で15分間加熱してレジスト膜を作製した。このときの膜厚は2 $\mu$ mであった。この膜にKrFエキシマレーザ光(8mJ/cd)をマスクを介して照射したのち、100℃で5分間加熱した。

そののち2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で80秒間現像を行なったところ、0.30 $\mu$ mのラインアンドスペースのポジ型パターンが解像できた。

また、現像液をクロロホルム/メタノールが3/1(容積比)の混合溶媒にかえて現像を行な

— 20 —







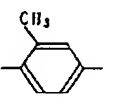
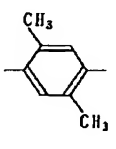
第2表より、いずれの実施例でも0.50 $\mu$ m以下の解像度と30mJ/cd以下の感度がえられていることがわかる。

〔以下空白〕

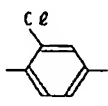
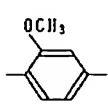
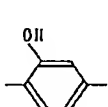
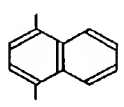
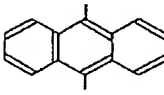
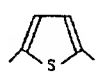
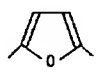
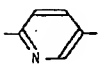
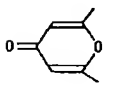


— 22 —

第 1 表

化合物 番 号	- Ar -	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	数平均 分子量
1		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	6,500
2		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	11,000
3		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	5,000
4		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,800
5	"	- CH <sub>3</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- CH <sub>3</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,200
6	"	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH=CH <sub>2</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH=CH <sub>2</sub>	7,700
7	"	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- C≡CH	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- C≡CH	5,200
8	"	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>		8,300
9	"	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		6,600
10	"	- H	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-		- H	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-		5,000
11		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	3,300
12		- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	4,100



13		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	3,700
14		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	5,100
15		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	3,300
16		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	6,000
17		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	5,200
18		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	3,800
19		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,900
20		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	5,400
21		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	7,000

第 2 表

実施例 番 号	化合物番号 (R)	酸または塩基 発生化合物 (R)	溶 媒 (ml)	添加ポリマー (g)	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)
1	1 (2.0)	TPSTF <sup>#1</sup> (0.1)	CH <sup>#7</sup> (10)	—	8	0.30
2	1 (2.0)	MPIFP <sup>#2</sup> (0.1)	DC <sup>#8</sup> (10)	—	12	0.35
3	1 (2.0)	DNBT <sup>#3</sup> (0.1)	CH (10)	—	7	0.30
4	1 (2.0)	TMSB <sup>#4</sup> (0.1)	ES <sup>#9</sup> (10)	—	15	0.40
5	1 (2.0)	TPM <sup>#5</sup> (0.3)	DC (10)	—	30	0.50
6	1 (2.0)	TMFM <sup>#6</sup> (0.2)	AA <sup>#10</sup> (10)	—	20	0.50
7	1 (1.5)	TPSTF (0.1)	CH (10)	PVP <sup>#11</sup> (0.5)	8	0.30
8	1 (1.7)	TPSTF (0.2)	DC (10)	CNOV <sup>#12</sup> (0.3)	10	0.40
9	2 (2.0)	MPIFP (0.1)	CH (10)	—	15	0.45
10	2 (1.5)	TPSTF (0.1)	ES (10)	PVP (0.5)	8	0.30
11	2 (1.8)	DNBT (0.2)	DC (10)	CNOV (0.2)	12	0.40
12	2 (1.8)	TPSTF (0.1)	AA (10)	PAA <sup>#13</sup> (0.2)	10	0.40
13	3 (2.0)	TPSTF (0.1)	CH (10)	—	8	0.30
14	3 (1.5)	TPSTF (0.2)	DC (10)	PVP (0.5)	9	0.35
15	4 (2.0)	TMSB (0.1)	CH (10)	—	8	0.30
16	5 (2.0)	TPSTF (0.1)	ES (10)	—	10	0.35
17	6 (2.0)	TPSTF (0.1)	DC (10)	—	12	0.40
18	7 (1.7)	MPIFP (0.2)	AA (10)	CNOV (0.3)	15	0.45
19	8 (1.8)	TPSTF (0.1)	CH (10)	PMA <sup>#14</sup> (0.2)	8	0.30
20	9 (2.0)	TPSTF (0.2)	DC (10)	—	10	0.35
21	10 (2.0)	DNBT (0.1)	CH (10)	—	15	0.45
22	11 (2.0)	TPSTF (0.1)	ES (10)	—	12	0.35
23	12 (1.8)	TPSTF (0.2)	DC (10)	PAA (0.2)	8	0.30
24	13 (2.0)	TPSTF (0.1)	AA (10)	—	10	0.35
25	14 (2.0)	TMSB (0.1)	CH (10)	—	7	0.30
26	15 (2.0)	TPM (0.3)	DC (10)	—	30	0.50
27	16 (1.5)	TPSTF (0.1)	CH (10)	PVP (0.5)	8	0.35
28	17 (1.8)	MPIFP (0.1)	ES (10)	PMA (0.2)	12	0.40
29	18 (2.0)	TPSTF (0.1)	DC (10)	—	10	0.40
30	19 (2.0)	TPSTF (0.1)	AA (10)	—	9	0.30
31	20 (2.0)	TMFM (0.2)	CH (10)	—	20	0.50
32	21 (1.5)	TPSTF (0.1)	CH (10)	PVP (0.5)	8	0.35

- 【注】 #1 : トリフェニルスルホニウムトリフレイト  
 #2 : 4,4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト  
 #3 : 2,6-ジニトロベンジルトリフレイト  
 #4 : 1,2,3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン  
 #5 : トリフェニルメタノール  
 #6 : トリス (p-メトキシフェニル) メタノール  
 #7 : シクロヘキサノン  
 #8 : ジグライム  
 #9 : エチルセロソルブアセテイト  
 #10 : 酢酸イソアミル  
 #11 : ポリ-p-ビニルフェノール  
 #12 : クレゾールノボラック  
 #13 : ポリアクリル酸  
 #14 : ポリメタクリル酸  
 #1~4 は感光して酸を発生する化合物、#5~6 は感光して塩基を発生する化合物である。

〔発明の効果〕

本発明の感光性樹脂組成物は、放射線露光に対して高い感度と高い解像度を有する感光性樹脂組成物であり、放射線感応レジスト材料として極めて有用であり、微細パターンが必要とされる超LSIなどの半導体デバイスの製造にとくに有用である。

代 理 人      大 岩 増 雄

— 2 6 —

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

H 01 L 21/027

⑦発 明 者      肥 塚

裕 至

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内